

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Kunini et al
Filed 7/23/03
Q 76457
40f4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-374028

[ST.10/C]:

[JP2002-374028]

出願人

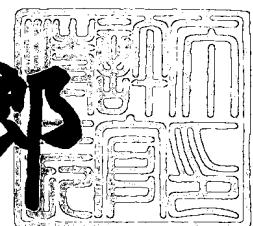
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3038595

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155205

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 国見 信孝

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 吉田 祐司

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

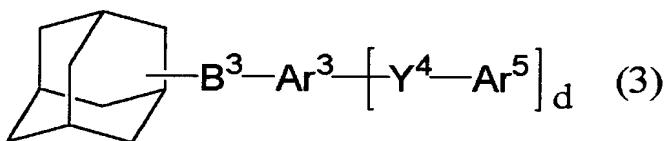
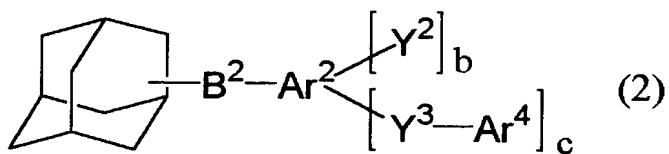
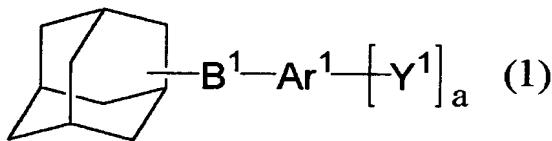
【書類名】明細書

【発明の名称】アダマンタン樹脂及びそれを用いる絶縁膜形成用塗布液

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(2)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と、式(1)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種及び／又は式(3)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られることを特徴とするアダマンタン樹脂。



(式中、 B^1 、 B^2 及び B^3 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に、置換されていてよい三価以上の芳香族環を表わし、 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ独立に、置換されていてよいアリール基を表わし、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表わし、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ独立に、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 a 及び d は、2～5の整数を表わし、 b 及び c は、各々1～4の整数を表わすが、 $b+c$ は2以上5以下である。)

【請求項2】

式(2)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種を重合して得られる

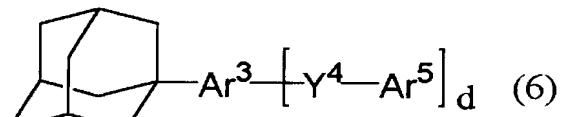
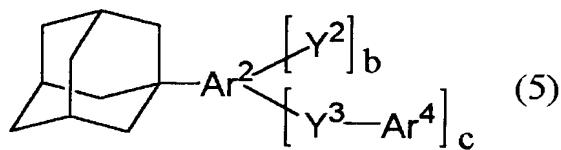
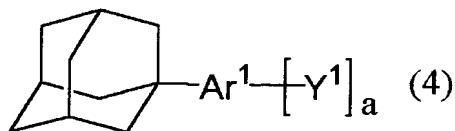
ことを特徴とするアダマンタン樹脂。

【請求項3】

B¹、B²及びB³が、直接結合である請求項1又は2に記載のアダマンタン樹脂。

【請求項4】

式(1)で示されるアダマンタン化合物が、式(4)で示される化合物であり
 、式(2)で示されるアダマンタン化合物が、式(5)で示される化合物であり
 、式(3)で示されるアダマンタン化合物が、式(6)で示される化合物である
 請求項1～3のいずれかに記載のアダマンタン樹脂。



(式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、
 a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。)

【請求項5】

Y¹及びY²が、炭素数2～6のアルキニル基であり、Y³及びY⁴が、炭素
 数2～6のアルキニレン基である請求項1～4のいずれかに記載のアダマンタン
 樹脂。

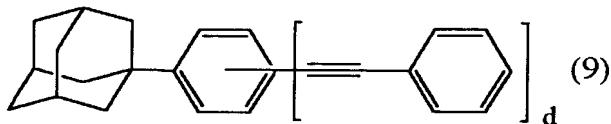
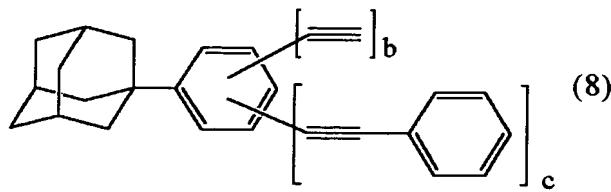
【請求項6】

Y¹及びY²が、エチニル基であり、Y³及びY⁴が、エチニレン基である請
 求項1～5のいずれかに記載のアダマンタン樹脂。

【請求項7】

式(1)で示されるアダマンタン化合物が、式(7)で示される化合物であり

、式(2)で示されるアダマンタン化合物が、式(8)で示される化合物であり
 、式(3)で示されるアダマンタン化合物が、式(9)で示される化合物である
 請求項1～6のいずれかに記載のアダマンタン樹脂。



(式中、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。)

【請求項8】

a及びdが、各々2又は3であり、b+cが、2又は3である請求項1～7の
 いずれかに記載のアダマンタン樹脂。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載のアダマンタン樹脂を含有してなることを特徴
 とする絶縁膜形成用塗布液。

【請求項10】

請求項9に記載の塗布液を基板に塗布し、熱処理することを特徴とする絶縁膜
 の形成方法。

【請求項11】

熱処理の後、さらに3次元架橋する請求項10に記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アダマンタン樹脂及びそれを用いた絶縁膜形成用塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスは配線微細化に伴い、電子信号の伝達速度が遅くなる配線遅延が問題となっている。配線遅延の問題を解決するためには、配線自身の性能向上、配線間の干渉を低減する等の方策が挙げられる。配線間の干渉を低減する方法としては、絶縁膜の絶縁性能の向上が挙げられる。絶縁性能の向上のために、より比誘電率が低い絶縁膜の開発が望まれている。

【0003】

また、半導体チップを製造する際には熱プロセシング工程が含まれることから絶縁膜にも耐熱性が要求される。絶縁膜の耐熱性が低いと熱プロセシングに耐えることができず、素子の信頼性が損なわれるという問題があった。

絶縁膜形成用の材料としては、ポリイミド樹脂が知られているが（特許文献1参照）、絶縁膜とした場合、比誘電率がなお十分でないという問題があった。

よって、比誘電率が低く、かつ耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得る絶縁膜形成用の材料の開発が望まれていた。

【0004】

【特許文献1】

特開平5-121396号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得るアダマンタン樹脂を提供することにある。

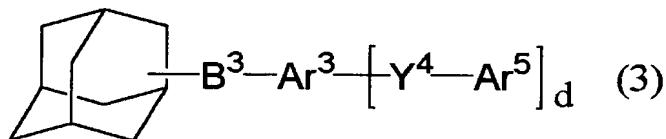
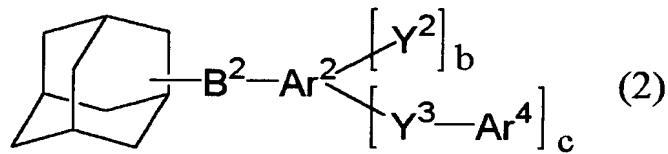
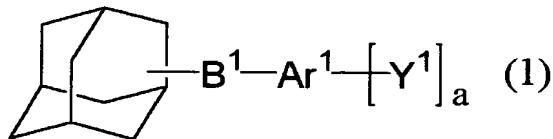
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得るアダマンタン樹脂を見出すべく、銳意検討を重ねた結果、下記式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と、下記式（1）及び／又は下記式（3）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られるアダマンタン樹脂を用いると、比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と、式（1）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種及び／又は式（3）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られることを特徴とするアダマンタン樹脂を提供するものである。



（式中、 B^1 、 B^2 及び B^3 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表わし、 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ独立に、置換されていてもよいアリール基を表わし、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表わし、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ独立に、炭素数2～6のアルケニレン基又は炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 a 及び d は、2～5の整数を表わし、 b 及び c は、各々1～4の整数を表わすが、 $b+c$ は2以上5以下である。）

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のアダマンタン樹脂は、式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と、式（1）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種及び／又は式（3）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られる。

式(1)～(3)中、 B^1 、 B^2 及び B^3 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、又は炭素数2～6のアルキニレン基を表わすが、直接結合であることが好ましい。

炭素数1～6のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

炭素数2～6のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

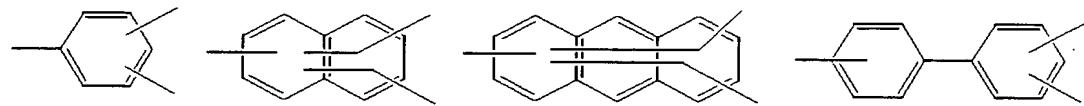
炭素数2～6のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ブタジニレン基等が挙げられる。

アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、二重結合や三重結合を有する場合、その位置も特に限定されるものではない。

【0009】

A_r^1 、 A_r^2 及び A_r^3 は、それぞれ独立に、置換されていてもよい三価以上の芳香族環を表わす。三価以上の芳香族環としては、例えば、以下に示すものなどが挙げられる。

なお、下記式において、ナフタレン環、アントラセン環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表わす。



上記の芳香族環は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換されていてもよい。

【0010】

Ar^4 及び Ar^5 は、置換されていてもよいアリール基を表わす。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基又はビフェニル基等が挙げられ、これらの基は、メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；ヒドロキシ基；フェノキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基；アミノ基の群から選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換されていてもよい。

具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メチルオキシカルボニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、エチルナフチル基、ジエチルナフチル基、トリメチルナフチル基、テトラメチルナフチル基、ペンタメチルナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、フェノキシナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、ブロモナフチル基、ヨードナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、カルボキシナフチル基、メチルオキシカルボニルナフチル基、アミノナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基等が挙げられる。

【0011】

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数2～6のアルキニル基を表わす。

炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソブロペニル基、ブテニル基、ブタジニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

炭素数2～6のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、イソプロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

アルケニル基、アルキニル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、二重結合及び三

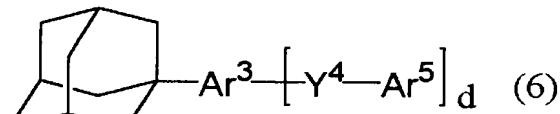
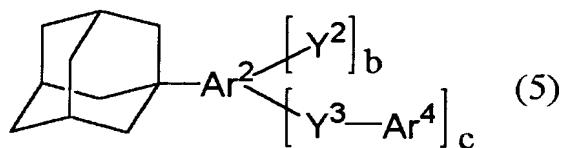
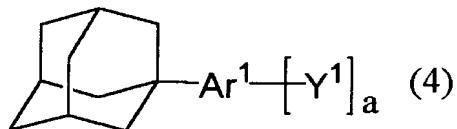
重結合の位置も特に限定されるものではない。

【0012】

Y^3 及び Y^4 は、それぞれ独立に、炭素数 2～6 のアルケニレン基又は炭素数 2～6 のアルキニレン基を表わす。炭素数 2～6 のアルケニレン基、炭素数 2～6 のアルキニレン基としては、それぞれ前記と同じものが挙げられる。

【0013】

式(1)、(2)及び(3)で示されるアダマンタン化合物は、出発原料の工業的な入手しやすさ、製造の容易さなどから、それぞれ、式(4)、(5)及び(6)で示される化合物であることが好ましい。



式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。

【0014】

式(1)、(2)及び(3)で示されるアダマンタン化合物は、重合時の反応性が高くなることから、少なくとも1つの炭素—炭素三重結合を含むことが好ましく、Y¹及びY²が炭素数2～6のアルキニル基であり、Y³及びY⁴が炭素数2～6のアルキニレン基であることがより好ましい。

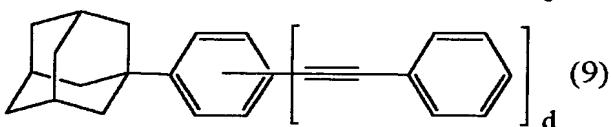
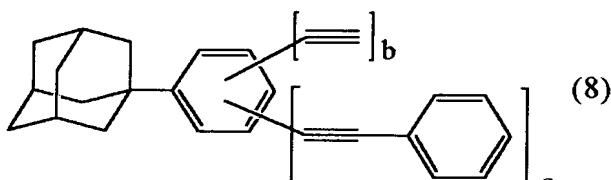
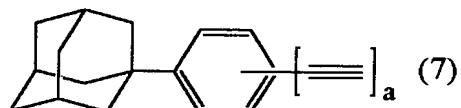
【0015】

また、式(1)、(2)及び(3)で示されるアダマンタン化合物は、重合して芳香族環、ポリビニレン骨格又はポリアセチレン骨格を形成し、得られる絶縁

膜の機械的強度が高くなることから、Y¹ 及びY²がエチニル基であり、Y³ 及びY⁴がエチニレン基であることがさらに好ましい。

【0016】

さらに、式(1)、(2)及び(3)で示されるアダマンタン化合物は、分極性が低く、比誘電率が低い絶縁膜が得られることから、それぞれ、式(7)、(8)及び(9)で示される化合物であることが特に好ましい。



式中、a、b、c及びdは、前記と同じ意味を表わす。

【0017】

中でも、式(1)、(2)及び(3)で示されるアダマンタン化合物は、原料であるアセチレン、エチニルベンゼン、ジエチニルベンゼン等の入手が容易であることから、a及びdは各々2又は3であることが特に好ましく、b+cが2又は3であることが特に好ましい。

【0018】

式(1)で示される化合物としては、例えば、ジエチニルフェニルアダマンタン、トリエチニルフェニルアダマンタン、テトラエチニルフェニルアダマンタン、ペンタエチニルフェニルアダマンタン等が挙げられる。

式(2)で示される化合物としては、例えば、エチニルーフェニルエチニルフェニルアダマンタン、ジエチニルーフェニルエチニルフェニルアダマンタン、トリエチニルーフェニルエチニルフェニルアダマンタン、テトラエチニルーフェニルエチニルフェニルアダマンタン、エチニルービス(フェニルエチニル)フェニルアダマンタン、エチニルートリス(フェニルエチニル)フェニルアダマンタン

、エチニルーテトラキス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ジエチニルービス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、トリエチニルービス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ジエチニルートリス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン等が挙げられる。

式（3）で示される化合物としては、例えば、ビス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、トリス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、テトラキス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン、ペンタキス（フェニルエチニル）フェニルアダマンタン等が挙げられる。

【0019】

式（1）、（2）及び（3）で示されるアダマンタン化合物のうち、アダマンタンのメチレン基に置換基を有する化合物は、例えば、2-ハロゲノアダマンタンと、各々の置換基に対応する水素化物をリチウム等で活性化させたものを反応させることにより製造することができる。

原料の2-ハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンのメチレン基を硫酸、硝酸、発煙硫酸等の強酸で酸化してカルボニル基とし、これを水素化して水酸基とし、更に、この水酸基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化することにより製造することができる。

【0020】

また、式（1）、（2）及び（3）で示されるアダマンタン化合物のうち、アダマンタンの橋かけメチル基に置換基を有する化合物は、例えば、1-ハロゲノアダマンタンと、各々の置換基に対応する水素化物とをカップリングさせることにより、製造することができる。該カップリング反応に際しては、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒として用いてもよく、該触媒に加えてt-ブチルクロリド、t-ブチルブロミド、t-ブチルヨージド等を共存させてもよい。

原料の1-ハロゲノアダマンタンは、例えば、アダマンタンの橋かけメチル基を塩素、臭素、ヨウ素等を用いて常法によりハロゲン化することにより製造することができる。

【0021】

本発明の絶縁膜形成用塗布液は、式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と式（1）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種及び／又は式（3）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られるアダマンタン樹脂、式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種を重合して得られるアダマンタン樹脂、またはこれらの混合物を有機溶剤に溶解することによって得ることができる。

また、本発明の絶縁膜形成用塗布液は、式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と式（1）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種及び／又は式（3）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を有機溶媒に溶解して得られた溶液を重合する、または式（2）で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種を有機溶媒に溶解して得られた溶液を重合することにより得ることもできる。

【0022】

重合方法としては、公知の重合方法を適用することが可能であり、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤によるラジカル重合、硫酸、リン酸、トリエチルアルミニウム等の触媒によるカチオン重合、リチウムナフタレン等の触媒によるアニオン重合、光照射等の光ラジカル重合、加熱することによる熱重合、パラジウム、ニッケル、鉄、コバルト等の金属又は金属錯体等による触媒重合等を挙げることができる。

【0023】

塗布液を得るために用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤；アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ ブチロラクトン等のエ

ステル系溶剤；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ベラトロール等のエーテル系溶剤；メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】

更に、絶縁膜形成用塗布液には、式(1)、(2)及び(3)で示されるアマンタン化合物の反応性、塗布性等を損なわない範囲で、ラジカル発生剤、非イオン界面活性剤、フッ素系非イオン界面活性剤、シランカップリング剤等の添加剤を添加してもよい。

ラジカル発生剤としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシド、ペンチルパーオキシド、ヘキシルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、オクチルポリエチレンオキシド、デシルポリエチレンオキシド、ドデシルポリエチレンオキシド、オクチルポリプロピレンオキシド、デシルポリプロピレンオキシド、ドデシルポリプロピレンオキシド等が挙げられる。

フッ素系非イオン界面活性剤としては、例えば、パーフルオルオクチルポリエチレンオキシド、パーフルオルデシルポリエチレンオキシド、パーフルオルドデシルポリエチレンオキシド等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルエトキシシラン等が挙げられる。

【0025】

絶縁膜は、該塗布液を、スピンドルコーティング法、ローラーコーティング法、ディップコーティング法、スキャン法等の任意の方法により、基板に塗布した後、溶剤を加熱処理で除去することにより形成することができる。

加熱処理の方法は、特に限定されないが、一般的に使用されているホットプレート加熱、ファーネス炉を使用した方法、RTP (Rapid Thermal

Processor) 等によるキセノンランプを使用した光照射加熱等を適用することができる。

【0026】

加熱処理によって、樹脂中のY¹、Y²、Y³およびY⁴からなる群から選ばれる少なくとも2つをカップリングして3次元構造を形成することにより、機械的強度、耐熱性に優れた絶縁膜を形成することが可能となる。

また、本発明の絶縁膜形成用塗布液に予め発泡剤を添加して多孔質膜を形成することもできる。

多孔質膜を形成するために添加する発泡剤としては、例えば、該塗布液の溶媒よりも高沸点の有機化合物や、本発明の樹脂よりも熱分解温度の低い樹脂等が挙げられる。

加熱処理の温度は、200～450℃が好ましく、より好ましくは250～400℃であり、加熱時間は、通常、1分～10時間である。

このようにして得られる絶縁膜の比誘電率は、通常、2.5以下であり、高速演算デバイス用途に特に有用である。

【0027】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

【0028】

製造例1

300mL四つ口フラスコに、1-ブロモアダマンタン20.0g、臭化アルミニウム4.6g、及び、1,3-ジブロモベンゼン100mLを仕込み、氷浴で0℃を保ちながら、一晩攪拌した。その後1N塩酸100mLを仕込み、よく攪拌してから有機層を取り出し、水100mLで洗浄した。有機層にメタノール約400mLを加え、析出した結晶を濾別、乾燥し、1-(3,5-ジブロモフェニル)アダマンタン22.4gを得た。

【0029】

製造例2

200mL四つ口フラスコに、製造例1で得られた1-(3,5-ジプロモフェニル)アダマンタン10.0g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム220mg、トリフェニルホスフィン420mg、ヨウ化銅(I)180mg、及び、トリエチルアミン100mLを仕込み、85℃を保ちながら、トリメチルシリルアセチレン3.2gとエチルベンゼン3.3gの混合物を1時間かけて滴下した。その後4時間同温度で攪拌を続けた。放冷後、溶媒を減圧除去し、残渣にジエチルエーテル150mLを加え、不溶物を濾別した。濾液を1N塩酸100mL、水100mL×2、飽和食塩水100mLで順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-(3,5-ジ(トリメチルシリルエチル)フェニル)アダマンタン、1-(3-(トリメチルシリルエチル)-5-(フェニルエチル)フェニル)アダマンタン及び1-(3,5-ジ(フェニルエチル)フェニル)アダマンタンの混合物9.6gを得た。

【0030】

製造例3

500mLフラスコに、製造例2で得られた混合物9.6gを仕込み、メタノール200mLとTHF100mL、及び、無水炭酸カリウム0.5gを仕込み、室温で約2時間攪拌した。溶媒をエバポレーターで完全に除去し、残渣を塩化メチレン200mLに溶解させ、1N塩酸100mL及び水100mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を濾別後、溶媒を除去して、1-(3,5-ジエチルフェニル)アダマンタン、1-(3-エチル-5-(フェニルエチル)フェニル)アダマンタン及び1-(3,5-ジ(フェニルエチル)フェニル)アダマンタンの混合物7.6gを得た。

【0031】

製造例4

100mLフラスコに、製造例3で得られた混合物の2.0g、及び、アニソール18gを仕込み、還流させながら100時間加熱し、アダマンタン樹脂溶液を得た。GPC分析の結果、この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約2500であった。

【0032】

製造例5

製造例4と同様にして得られたアダマンタン樹脂溶液85.5gをメタノール1kgにチャージし、1時間攪拌した。析出した粉体を濾過して取り出し、減圧乾燥して、アダマンタン樹脂4.5gを得た。GPC分析の結果、この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約2800であった。

【0033】

実施例1

製造例4で得られたアダマンタン樹脂溶液にアニソールを加え、固体分を10%とした。次いで、0.2μmフィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000rpmでスピンドルコートした後、150℃で1分間プリベークを行い、更に400℃で30分間加熱処理した。得られた絶縁膜の比誘電率を水銀プローブ法（日本エス・エス・エムSSM495）で測定したところ、2.34であった。

【0034】

実施例2

製造例5で得られたアダマンタン樹脂を、固体分が10%になるようにアニソールに溶解させた。次いで、0.2μmフィルターでろ過して塗布液を調整した。得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000rpmでスピンドルコートした後、150℃で1分間プリベークを行い、更に400℃で30分間加熱処理し、絶縁膜を得た。この絶縁膜の耐熱性を400℃×30分の熱サイクル試験によって評価したところ、単位サイクルあたりの膜減少率が0.3%以下であり、耐熱性に優れたものであった。

【0035】

【発明の効果】

本発明によれば、比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得るアダマンタン樹脂を提供することが可能となる。

【書類名】要約書

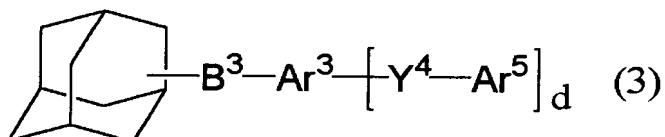
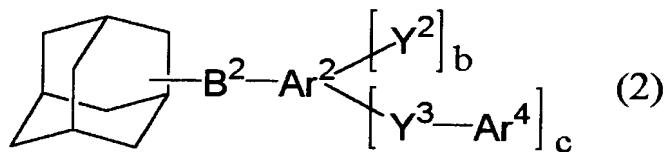
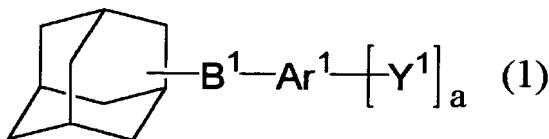
【要約】

【課題】

比誘電率が低く、耐熱性に優れた絶縁膜を製造し得るアダマンタン樹脂を提供する。

【解決手段】

式(2)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種と、式(1)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種及び／又は式(3)で示されるアダマンタン化合物の少なくとも1種とからなる混合物を重合して得られるアダマンタン樹脂。



(式中、 B^1 、 B^2 及び B^3 は、直接結合、アルキレン基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表わし、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、三価以上の芳香族環を表わし、 Ar^4 及び Ar^5 は、アリール基を表わし、 Y^1 及び Y^2 は、アルケニル基又はアルキニル基を表わし、 Y^3 及び Y^4 は、アルケニレン基又はアルキニレン基を表わし、 a 及び d は、2～5の整数を表わし、 b 及び c は、各々1～4の整数を表わすが、 $b+c$ は2以上5以下である。)

【選択図】 なし



出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社